



(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 1 217 095 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
26.06.2002 Patentblatt 2002/26

(51) Int Cl.7: C23C 30/00, F01D 5/28

(21) Anmeldenummer: 01129065.7

(22) Anmeldetag: 07.12.2001

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE TR
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: 23.12.2000 DE 10065207

(71) Anmelder: ALSTOM Power N.V.
1101 CS Amsterdam (NL)

(72) Erfinder:
• Bossmann, Hans-Peter, Dr.
69168 Wiesloch (DE)
• Kranzmann, Axel, Dr.
70182 Stuttgart (DE)

• Reiss, Harald, Dr. Prof.
69118 Heidelberg (DE)
• Schmutzler, Hans Joachim Dr.
67487 Maikammer (DE)
• Sommer, Marianne, Dr.
69190 Walldorf (DE)
• Weiler, Ludwig, Dr.
69124 Heidelberg (DE)

(74) Vertreter: Dimpler, Dieter et al
Alstom (Schweiz) Ltd.,
CHSP Intellectual Property,
Haselstrasse 16/699, 5. Stock
5401 Baden (CH)

(54) Schutzbeschichtung für ein bei hohen Temperaturen verwendetes Bauteil, insbesondere Turbinenbauteil

(57) Die Erfindung betrifft eine Schutzbeschichtung (3) für ein thermisch belastetes Bauteil (1), insbesondere Turbinenbauteil, zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation und/oder Erosion.

Zur Verbesserung der Lebenszeit der Schutzbeschichtung (3) bzw. des Bauteils (1) weist die Schutzbeschichtung (3) eine einschichtige oder mehrschichtige Versiegelungsbeschichtung (4) aus einem amorphen Werkstoff auf.

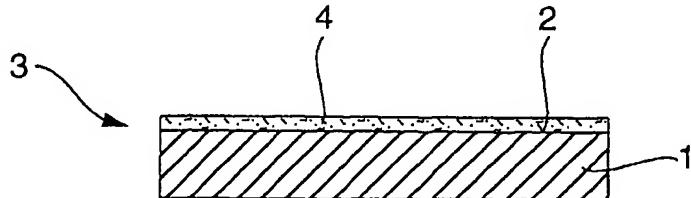


Fig. 1

Beschreibung

Technisches Gebiet

[0001] Die Erfindung betrifft eine Schutzbeschichtung für ein thermisch belastetes Bauteil, insbesondere Turbinenbauteil, zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation und/oder Erosion.

[0002] Turbinenbauteile, insbesondere Turbinenschaufeln, sind im Betrieb der Turbine korrosiven und/oder oxidativen und/oder erosiven Medien ausgesetzt. Die Turbinenbauteile bestehen regelmäßig aus Werkstoffen, die hinsichtlich der im Betrieb der Turbine auftretenden mechanischen Belastungen optimiert sind. Diese Werkstoffe, die beispielsweise auf Nickelbasislegierungen basieren, sind jedoch relativ anfällig gegenüber Korrosion, Oxidation und/oder Erosion. Übliche Grundmaterialien für Turbinenbauteile, insbesondere für Turbinenschaufeln, sind: CM 247, CMSX 4 und IN 738.

Stand der Technik

[0003] Um die Lebensdauer der Turbinenbauteile zu erhöhen, kann deren Korrosionsbeständigkeit durch die Aufbringung einer Schutzbeschichtung der eingangs genannten Art verbessert werden. Bekannte Schutzbeschichtungen bestehen aus einem metallischen, kristallinen Werkstoff, der üblicherweise neben anderen chemischen Elementen hinreichende Gehalte an den Bestandteilen Aluminium und Chrom enthält. Dabei sorgt das Aluminium für den gewünschten Oxidationschutz, da auf der außenliegenden Oberfläche der Schutzbeschichtung allmählich eine schützende Aluminiumoxidschicht aufwächst. Dabei unterstützt das Legierungselement Chrom die Ausbildung der schützenden Aluminiumoxidschicht. Die Lebensdauer einer solchen Schutzbeschichtung ist jedoch begrenzt, da die schützende Aluminiumoxidschicht permanent weiterwächst, wodurch der Schutzbeschichtung mehr und mehr Aluminium entzogen wird. Mit dem auf diese Weise abnehmenden Aluminiumgehalt der Schutzbeschichtung reduziert sich deren Festigkeit und somit auch deren Lebenszeit. Durch die Beschädigung der Schutzbeschichtung reduziert sich dann auch die Lebensdauer für das zu schützende Bauteil.

Darstellung der Erfindung

[0004] Hier will die Erfindung Abhilfe schaffen. Die vorliegende Erfindung beschäftigt sich mit dem Problem, für eine Schutzbeschichtung der eingangs genannten Art eine Ausführungsform anzugeben, die eine erhöhte Lebenszeit aufweist.

[0005] Erfindungsgemäß wird dieses Problem dadurch gelöst, dass die Schutzbeschichtung eine einschichtige oder mehrschichtige Versiegelungsbeschichtung aus einem amorphen Werkstoff aufweist.

[0006] Die Erfindung beruht auf dem allgemeinen Gedanken, die vorteilhaften Eigenschaften einer amorphen Gefügestruktur bei Werkstoffen, die zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation und/oder Erosion geeignet sind, zur Herstellung einer langlebigen Schutzbeschichtung auszunutzen. Amorphe Werkstoffe bzw. amorphe Gefügestrukturen zeichnen sich durch eine geringe Wärmeleitfähigkeit, geringe Diffusionsgeschwindigkeiten sowie hohe Härte und hohe thermische

5 Stabilität aus. Die erfindungsgemäße Realisierung dieser Eigenschaften bei einem korrosionsbeständigen und/oder oxidationsbeständigen und/oder erosionsbeständigen Werkstoff führt zu einer Schutzbeschichtung mit erhöhter Lebenszeit.

10 [0007] Die Erfindung nutzt dabei die Erkenntnis, dass die Schwachstellen einer herkömmlichen Schutzbeschichtung bzw. die Schwachstellen der Bauteilloberfläche bei den Korngrenzen liegen, bei denen benachbarte Kristalle einer kristallinen Gefügestruktur aneinander

20 grenzen. In den Korngrenzen herrscht beispielsweise eine erhöhte Konzentration von Legierungsverunreinigungen, die in der Regel anfällig für Korrosion, Oxidation bzw. Erosion sind. Abgesehen von monokristallinen Strukturen weisen kristalline Werkstoffe an ihrer Außenseite stets eine Vielzahl dieser Korngrenzen auf, die den aggressiven Medien ausgesetzt sind. Im Unterschied dazu besitzt ein amorphes Gefüge keine Korngrenzen, wodurch lokale Konzentrationen von Verunreinigungen und somit Schwachstellen in der amorphen Versiegelungsbeschichtung vermieden werden. Die amorphe Gefügestruktur der Versiegelungsbeschichtung bietet den aggressiven Medien somit weniger Angriffsstellen und besitzt dadurch eine erhöhte Lebenszeit.

25 [0008] Des Weiteren kann eine solche Versiegelungsbeschichtung mit einer hohen Qualität und Güte hergestellt werden, die insbesondere keine Löcher oder Lücken aufweist. Hierdurch kann eine Diffusion aggressiver Atome oder Moleküle in die Versiegelungsbeschichtung hinein bzw. durch die Versiegelungsbeschichtung hindurch verlangsamt werden. Im Unterschied zu einer natürlich wachsenden Aluminiumoxidschicht, bei der zwischen den sich ausbildenden Kristallen Lücken oder Löcher auftreten können, ergibt sich dadurch eine weitere Verbesserung der Schutzwirkung und somit der Lebenszeit der Schutzbeschichtung und letztlich des beschichteten Bauteils.

30 [0009] Bei einer ersten Ausführungsform kann die Versiegelungsbeschichtung auf der Oberfläche des Bauteils angeordnet sein. Die langlebige Versiegelungsbeschichtung behindert den Transport aggressiver Moleküle oder Atome, z.B. Sauerstoff, zum Bauteil, so dass für das Bauteil eine hohe Lebenszeit gewährleistet werden kann.

35 [0010] Bei einer zweiten Ausführungsform kann die Schutzbeschichtung zusätzlich zur Versiegelungsbeschichtung eine einschichtige oder mehrschichtige Bauteilbeschichtung aus einem kristallinen Werkstoff aufweisen, die auf der Oberfläche des Bauteils angeordnet

ist, wobei die Versiegelungsbeschichtung dann auf der Bauteilbeschichtung angeordnet ist. Diese Bauteilbeschichtung kann beispielsweise aus einer herkömmlichen Schutzschicht mit einem kristallinen Werkstoff bestehen, z. B. aus einer Nickelbasislegierung. Wie eingangs erläutert, kann eine solche Bauteilbeschichtung zwar einen relativ hochwertigen Schutz vor Korrosion, Oxidation und Erosion bieten, besitzt jedoch aufgrund der freien Korngrenzen eine relativ kurze Lebenszeit. Durch die darauf aufgebrachte Versiegelungsbeschichtung sind die Korngrenzen dieser Bauteilbeschichtung vor einem direkten Angriff der aggressiven Medien geschützt, wodurch sich die Lebenszeit dieser Beschichtung deutlich erhöht.

[0011] Bei einer bevorzugten Weiterbildung kann die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung zusätzlich eine einschichtige oder mehrschichtige Wärmedämmbeschichtung aufweisen, die auf der Versiegelungsbeschichtung angeordnet ist. Mit Hilfe einer solchen Wärmedämmbeschichtung kann die Temperaturbeaufschlagung der Versiegelungsschicht sowie des Bauteils und - soweit vorhanden - auch der (herkömmlichen) Bauteilbeschichtung reduziert werden. Beispielsweise können dadurch notwendige mechanische Eigenschaften des Grundwerkstoffs des Bauteils gewährleistet werden. Eine solche Wärmedämmbeschichtung kann beispielsweise aus stabilisiertem Zirkonoxid bestehen.

[0012] Um eine hohe mechanische Stabilität für die amorphe Versiegelungsbeschichtung gewährleisten zu können, wird diese relativ dünn ausgebildet. Bevorzugt wird dabei eine dicke von weniger als 20 µm. Von besonderem Vorteil ist eine Versiegelungsbeschichtung mit einer Dicke von etwa 0,1 µm bis 10 µm.

[0013] In zweckmässiger Ausgestaltung wird die Versiegelungsbeschichtung auf einen einkristallinen oder gerichtet erstarnten Werkstoff aufgebracht.

[0014] Weitere wichtige Merkmale und Vorteile der erfindungsgemäßen Schutzbeschichtung ergeben sich aus den Unteransprüchen, aus den Zeichnungen und aus der zugehörigen Figurenbeschreibung anhand der Zeichnungen.

Kurze Beschreibung der Zeichnungen

[0015] Bevorzugte Ausführungsbeispiele der Erfindung sind in den Zeichnungen dargestellt und werden in der nachfolgenden Beschreibung näher erläutert. Es zeigen, jeweils schematisch,

- Fig. 1 eine Schnittansicht auf einen Bereich eines Bauteils, das mit einer Schutzbeschichtung nach der Erfindung ausgestattet ist, bei einer ersten Ausführungsform,
- Fig. 2 eine Schnittansicht wie in Fig. 1, jedoch bei einer zweiten Ausführungsform,
- Fig. 3 eine Schnittansicht wie in Fig. 1, jedoch bei einer dritten Ausführungsform, und
- Fig. 4 eine Schnittansicht wie in Fig. 1, jedoch bei ei-

ner vierten Ausführungsform.

Wege zur Ausführung der Erfindung

- 5 [0016] Entsprechend den Figuren 1 bis 4 kann ein nur bereichsweise dargestelltes Bauteil 1, beispielsweise eine Turbinenschaufel, an seiner außenliegenden Oberfläche 2 mit einer erfindungsgemäßen Schutzbeschichtung 3 zum Schutz vor Korrosion und/oder Oxidation und/oder Erosion beschichtet sein. Diese Schutzbeschichtung 3 weist eine einschichtige oder mehrschichtige Versiegelungsbeschichtung 4 auf, die aus einem amorphen Werkstoff bzw. aus einem Werkstoff mit amorphem Gefüge besteht. Die amorphe Versiegelungsbeschichtung 4 kann aus einem amorphen Metall, aus einem amorphen Übergangsmetall, aus einer amorphen Metallegierung oder aus einer amorphen nichtmetallischen Verbindung oder aus Kombinationen dieser Materialien bestehen. Vorzugsweise besteht die 15 Versiegelungsbeschichtung 4 aus einem aluminium-oxid-basierten oder siliziumcarbonnitrid-basierten Werkstoff oder aus einem yttriumoxid-haltigen oder cer-oxid-haltigen Werkstoff. Zur Erzielung einer hohen Stabilität ist die Versiegelungsbeschichtung 4 vorzugsweise relativ dünn ausgebildet, d.h. Ihre Erstreckung bzw. Dicke senkrecht zur Oberfläche 2 des Bauteils 1 ist relativ gering. Beispielsweise beträgt die Dicke der Versiegelungsbeschichtung 4 weniger als 20 µm. Von besonderem Vorteil ist für die Versiegelungsbeschichtung 20 4 eine Dicke von etwa 0,1 µm bis 10 µm.
- [0017] Es ist klar, dass für die Herstellung der amorphen Versiegelungsbeschichtung 4 ein Werkstoff verwendet wird, der an sich bereits eine hinreichende thermische Stabilität sowie ausreichend Korrosionsbeständigkeit und/oder Oxidationsbeständigkeit und/oder Erosionbeständigkeit aufweist. Die Schutzwirkung eines solchen Werkstoffes wird durch das vorgeschlagene amorphe Gefüge deutlich verbessert.
- [0018] Gemäß Fig. 1 besteht die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung 3 bei einer ersten Ausführungsform ausschließlich aus der Versiegelungsbeschichtung 4, die dementsprechend direkt auf der Oberfläche 2 des Bauteils 1 angeordnet ist. Die Versiegelungsbeschichtung 4, beispielsweise aus amorphen Aluminium-oxid oder aus amorphen Siliziumcarbonnitrid, kann beispielsweise durch ein physikalisches Dampfbeschichtungsverfahren ("PVD-Verfahren") oder durch ein chemisches Damfbeschichtungsverfahren ("CVD-Verfahren") auf das Bauteil 1 aufgebracht werden. Bevorzugt 25 werden hier Laser-PVD-Verfahren bzw. Laser-CVD-Verfahren. Durch die Versiegelungsbeschichtung 4 wird somit der Werkstoff des Bauteils 1 vor einer Beaufschlagung mit aggressiven Medien effektiv geschützt, wodurch das Bauteil 1 eine erhöhte Standzeit erhält.
- [0019] Gemäß Fig. 2 kann die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung 3 bei einer zweiten Ausführungsform neben der Versiegelungsbeschichtung 4 eine Wärmedämmbeschichtung 5 aufweisen. Während die Ver-

siegelungsbeschichtung 4 auf der Oberfläche 2 des Bauteils 1 angeordnet ist, befindet sich die Wärmedämmbeschichtung 5 auf der Versiegelungsbeschichtung 4. Die Wärmedämmbeschichtung 5 kann beispielsweise aus einem stabilisierten Zirkonoxid bestehen, das zweckmäßig durch Luftplasmaspritzen, Flammspritzen oder durch ein Elektronenstrahl-PVD-Verfahren einschichtig oder mehrschichtig aufgebracht wird.

[0020] Durch die Wärmedämmbeschichtung 5 kann die Temperatur der Versiegelungsbeschichtung 4 sowie des Bauteils 1 herabgesetzt werden, um beispielsweise bestimmte geforderte mechanische Eigenschaften, z.B. Stabilität, Steifigkeit, Dehnverhalten, der Versiegelungsschicht 4 bzw. des Bauteils 1 gewährleisten zu können.

[0021] Gemäß Fig. 3 kann die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung 3 bei einer dritten Ausführungsform zusätzlich zur Versiegelungsbeschichtung 4 eine Bauteilbeschichtung 6 aufweisen, die beispielsweise nach Art einer herkömmlichen Schutzschicht aus einem kristallinen Werkstoff gebildet ist. Dabei ist die einschichtig oder mehrschichtig aufgebaute Bauteilbeschichtung 6 direkt auf der Oberfläche 2 des Bauteils 1 angeordnet, während die Versiegelungsbeschichtung 4 auf die Bauteilbeschichtung 6 aufgetragen ist. Bei dieser Ausführungsform schützt die Versiegelungsbeschichtung 4 die kristalline Bauteilbeschichtung 6 und insbesondere deren korrosionsempfindliche und/oder oxidationsempfindliche und/oder erosionsempfindliche Korngrenzen vor einer direkten Beaufschlagung mit den aggressiven Medien. Hierdurch erhöht sich die Lebensdauer der kristallinen Bauteilbeschichtung 6 und somit die Standzeit des Bauteils 1.

[0022] Gemäß Fig. 4 kann die erfindungsgemäße Schutzbeschichtung 3 bei einer vierten Ausführungsform neben der Versiegelungsbeschichtung 4 und der Bauteilbeschichtung 6 wieder eine Wärmedämmbeschichtung 5 aufweisen, wobei die kristalline Bauteilbeschichtung 6 auf der Oberfläche 2 des Bauteils 1, die amorphe Versiegelungsbeschichtung 4 auf der Bauteilbeschichtung 6 und die Wärmedämmbeschichtung 5 auf der Versiegelungsbeschichtung 4 angeordnet ist. Die Wärmedämmbeschichtung 5 kann somit die thermische Belastung der Versiegelungsbeschichtung 4, der Bauteilbeschichtung 6 und des Bauteils 1 reduzieren.

Bezugszeichenliste

[0023]

- 1 Bauteil
- 2 Oberfläche von 1
- 3 Schutzbeschichtung
- 4 Versiegelungsbeschichtung
- 5 Wärmedämmbeschichtung
- 6 Bauteilbeschichtung

Patentansprüche

1. Schutzbeschichtung für ein thermisch belastetes Bauteil (1), insbesondere Turbinenbauteil, zum Schutz vor Korrasion und/oder Oxidation und/oder Erosion, wobei die Schutzbeschichtung (3) eine einschichtige oder mehrschichtige Versiegelungsbeschichtung (4) aus einem amorphen Werkstoff aufweist.
2. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsbeschichtung (4) aus einem amorphen Metall oder aus einem amorphen Übergangsmetall oder aus einer amorphen Metallegierung oder aus einer nichtmetallischen Verbindung oder aus Kombinationen dieser Materialien besteht.
3. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsbeschichtung (4) auf der Oberfläche (2) des Bauteils (1) angeordnet ist.
4. Schutzbeschichtung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung (3) eine einschichtige oder mehrschichtige Bauteilbeschichtung (6) aus einem kristallinen Werkstoff aufweist, die auf der Oberfläche (2) des Bauteils (1) angeordnet ist, wobei die Versiegelungsbeschichtung (4) auf der Bauteilbeschichtung (6) angeordnet ist.
5. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Schutzbeschichtung (3) eine einschichtige oder mehrschichtige Wärmedämmbeschichtung (5) aufweist, die auf der Versiegelungsbeschichtung (4) angeordnet ist.
6. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsbeschichtung (4) relativ dünn ist.
7. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsbeschichtung (4) weniger als 20 µm dick ist.
8. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Versiegelungsbeschichtung (4) etwa 0,1 µm bis 10 µm dick ist.

9. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1
bis 8,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Versiegelungsbeschichtung (4) aus einem 5
oxid-basierten Werkstoff besteht.

10. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1
bis 9,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Versiegelungsbeschichtung (4) aus einem 10
aluminiumoxid-basierten oder siliziumcarbonnitrid-
basierten Werkstoff oder aus einem yttriumoxid-
haltigen oder ceroxid-haltigen Werkstoff besteht.

11. Schutzbeschichtung nach einem der Ansprüche 1 15
bis 10,
dadurch gekennzeichnet,
dass die Versiegelungsbeschichtung (4) direkt auf
einen einkristallinen oder gerichtet erstarrten Werk-
stoff aufgebracht ist. 20

25

30

35

40

45

50

55

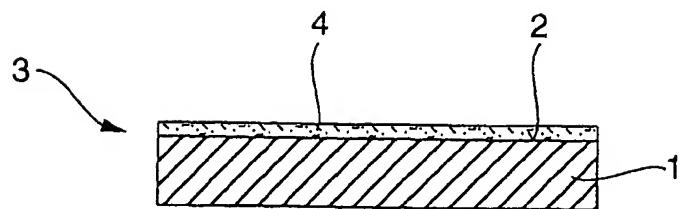


Fig. 1

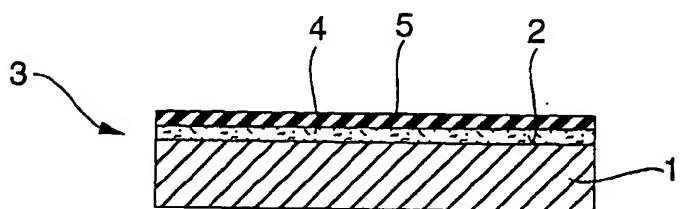


Fig. 2

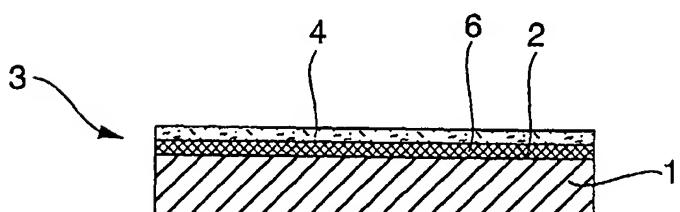


Fig. 3

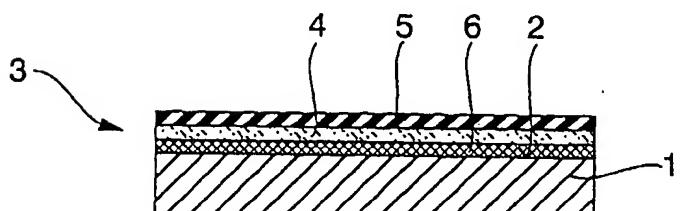


Fig. 4



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 12 9065

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrift Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 37 22 482 A (WUESTEFELD CLAUS DIPL CHEM) 19. Januar 1989 (1989-01-19) * Spalte 3, Zeile 12 - Zeile 59; Ansprüche; Beispiele *	1-8	C23C30/00 F01D5/28
X	KNOTEK O ET AL: "DIFFUSION BARRIER DESIGN AGAINST RAPID INTERDIFFUSION OF MCRA1Y ANDNI-BASE MATERIAL" SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 61, PART 1, 19. April 1993 (1993-04-19), Seiten 6-13, XP000577732 ISSN: 0257-8972 * Seite 6 - Seite 9; Abbildung 8 *	1-3, 5-11	
X	DE 196 09 690 A (KARLSRUHE FORSCHZENT) 9. Oktober 1997 (1997-10-09) * Spalte 1, Zeile 57 - Spalte 2, Zeile 12; Ansprüche *	1, 2, 4, 6-8	
X	FR 2 691 477 A (NEYRPIC) 26. November 1993 (1993-11-26) * Seite 1, Zeile 10 - Zeile 23; Anspruch 1 *	1, 2	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7) C23C F01D
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 198623 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class M13, AN 1986-146453 XP002192924 & JP 61 079802 A (MITSUBISHI HEAVY IND CO LTD), 23. April 1986 (1986-04-23) * Zusammenfassung *	1-3	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
MÜNCHEN	13. März 2002	Mauger, J	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 12 9065

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

13-03-2002

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung		Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
DE 3722482	A	19-01-1989	DE	3722482 A1		19-01-1989
DE 19609690	A	09-10-1997	DE	19609690 A1	09-10-1997	
			WO	9734076 A1	18-09-1997	
			EP	0886721 A1	30-12-1998	
			JP	11506186 T	02-06-1999	
			US	6149389 A	21-11-2000	
FR 2691477	A	26-11-1993	FR	2691478 A1	26-11-1993	
			FR	2691477 A1	26-11-1993	
			AT	136062 T	15-04-1996	
			AU	3867293 A	25-11-1993	
			BR	9301937 A	30-11-1993	
			CA	2096682 A1	23-11-1993	
			CN	1088630 A , B	29-06-1994	
			DE	69301965 D1	02-05-1996	
			DE	69301965 T2	12-09-1996	
			DK	576366 T3	29-07-1996	
			EP	0576366 A1	29-12-1993	
			ES	2085132 T3	16-05-1996	
			FI	932289 A	23-11-1993	
			GR	3019445 T3	30-06-1996	
			JP	6088175 A	29-03-1994	
			KR	271996 B1	01-12-2000	
			MX	9302977 A1	28-02-1994	
			NO	931800 A	23-11-1993	
			US	5376191 A	27-12-1994	
			US	5421919 A	06-06-1995	
			ZA	9303517 A	10-12-1993	
JP 61079802	A	23-04-1986		KEINE		